

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-112303

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl.⁶

A 6 1 F 7/08

B 3 2 B 5/26

識別記号

3 3 4 H 9361-4C

庁内整理番号

9349-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-275825

(22) 出願日 平成6年(1994)10月14日

(71) 出願人 000229601

日本バイオニクス株式会社

東京都港区西新橋1丁目1番3号

(72) 発明者 小磯 保彦

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ

ニクス株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 我妻 直人

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ

ニクス株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 藤沢 正幸

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ

ニクス株式会社平塚研究所内

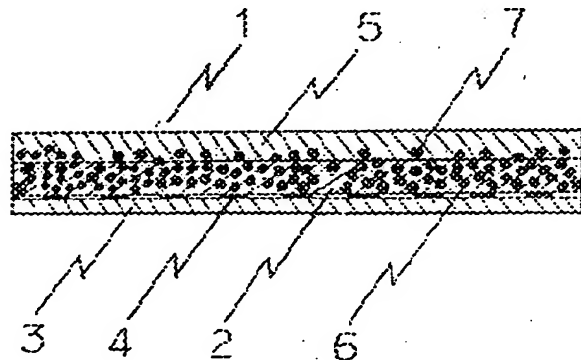
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート状発熱体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 空気と接触することにより発熱する発熱組成物を用いた発熱体であって、発熱組成物の片寄りがなく、薄型で柔軟性を有し、しかも発熱特性の優れたシート状発熱体を得る。

【構成】 多数の空隙を有する不織布aの下面に不織布bを接着して重ね合わせた後、不織布aの上面に発熱組成物粉体を分散して保持させ、不織布aの上面に多数の空隙を有する不織布cを重ね合わせて加熱圧着する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の空隙を有する不織布aの下面に不織布bを接着剤を用いて重ね合わせ、該不織布aの上面に発熱組成物粉末を散布して空隙に保持させ、次いで該不織布aの上面に不織布cを重ね合わせ、型圧縮機で加熱圧縮したのち、水または無機電解質水溶液を含浸させることを特徴とするシート状発熱体の製造方法

【請求項2】 不織布aの空隙率が70～99.5%、厚さが0.5～15mm、坪量が20～200g/m²である請求項1記載の発熱体の製造方法

【請求項3】 不織布bの坪量が10～150g/m²である請求項1記載の発熱体の製造方法

【請求項4】 不織布cがバルブ、綿、レーヨンから選ばれる少なくとも1種を主成分とし、空隙率が60～99%、厚さが0.2～7mm、坪量が10～150g/m²である請求項1記載の発熱体の製造方法

【請求項5】 不織布aの下面および/または不織布bの上面に塗布する接着剤の量が0.5～100g/m²である請求項1記載の発熱体の製造方法

【請求項6】 発熱組成物粉末が鉄粉、活性炭または鉄粉、活性炭、無機電解質を主成分とし、空気中の酸素と接触して発熱するものである請求項1記載の発熱体の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシート状発熱体に関し、さらに詳細には発熱組成物の移動、片寄りがなく、薄型で柔軟性を有するシート状発熱体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 採暖手段の一つとして鉄粉などの被酸化性金属を主成分とし、空気中の酸素と接触して発熱する発熱組成物が通気性を有する袋に収納された発熱体があるなどとして広く利用されている。しかしながら、これらの発熱体は使用が簡単であるという利点はあるが、人体に装着した場合などには、運動時のみならず、静止状態においても発熱組成物が重力で袋の下方に片寄り、形状変化による違和感を生じるほか、発熱特性自体も変化して性能が低下するという問題点がある。これらの欠点を改善するための手段の一つとして、発熱組成物を支持体などに保持または挟持させてシート状とする種々の試みがなされている。

【0003】 例えば、①発熱組成物を、金網、プラスチックなどの網状物に保持させる方法（特開昭53-84246号公報）、②活性炭繊維不織布などに塩化物、水など酸化助剤を含浸させたものにアルミ箔などの金属箔を重ね合わせる方法（特開昭63-37181号公報）、③酸化助剤を含浸させた和紙の上に発熱剤を散布した後、これを加圧してシート状に成型する方法（実開昭64-42018号公報）、④植物系繊維を含む熱融着繊維製不織布を複数枚重ね合わせ、その中に化学発熱

剤を分散させる方法（特開平2-142561号公報）、⑤繊維が不規則に積層されて多数の微細な空隙のあるシート状の支持体に発熱剤を分散保持させる方法（特開平3-152894号公報）などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらにはシート状発熱体の製造上、あるいは得られた発熱体としてそれぞれ次のような問題点がある。

①金網、プラスチックなどの網状物に保持させた場合には、シート状になったとしても剛性が大きくなり、実用的な柔らかさが得られず、しかも、発熱組成物の粉末が離脱しやすい。

②酸化助剤を含浸させた活性炭繊維不織布等にアルミ箔などの金属箔を重ね合わせたものは粉末に比べて金属の表面積が著しく小さいため、優れた発熱性能が得られず、また、枚数を増やすと厚みが増し、柔軟性がなくなる。

③また、紙の上に発熱剤を散布し、加圧してシート状としたものは、折り曲げや振動などによって、発熱剤が容易に剥がれるため、実用的でない。

④植物繊維の保水性と合成繊維の熱融着性を利用した複数枚の不織布の組み合わせは、一見理にかなっているようではあるが、構成および加工が複雑となるばかりでなく、熱融着繊維の種類、混紡量などによっては不織布同士が十分に接着されないという実用上の問題点がある。

【0005】 ⑤繊維が不規則に積層されて多数の微細な空隙のあるシート状の支持体に発熱組成物を分散保持させる方法は、空隙内に均一に分散保持しうる点で優れた方法である。しかしながら、鉄粉を保持させた後、活性炭などのけん濁液を散布するので、発熱組成物全体が均一に混合された状態で保持させることが難しいなどの不都合があった。このように、シート状発熱体の製造において、発熱組成物を均一に分散保持することが容易であるとともに、粉体の洩れ出ることがない製造方法の開発が強く望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの課題を解決し、発熱組成物が確実に保持されて移動することがなく厚みが薄く柔軟で、しかも優れた発熱性能を有するシート状発熱体を得るべく研究を重ねた結果、多数の空隙を有する不織布の下面に不織布を接着して重ね合わせたのち、発熱組成物粉末を散布保持させ、該不織布の上面に多数の空隙を有する不織布を重ね合わせることで、目的を達成しうることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明は多数の空隙を有する不織布aの下面に不織布bを接着剤を用いて重ね合わせ、該不織布aの上面に発熱組成物粉末を散布して空隙に保持させ、次いで該不織布aの上面に不織布cを重ね合わせ、型圧縮機で加熱圧縮したのち、水または無機電解質水溶液を含浸させることを特徴とするシート状発熱体の

製造方法である。

【0007】本発明において不織布aは、多数の空隙を有する不織布であり、後述する発熱組成物の原料のうち粉体で使用するものの混合物（以下組成物粉体と記す）をその空隙中に保持しうるものであり、その素材としては例えばバルブ、綿、麻、レーヨン、アセテートなどの植物性繊維、あるいはポリエチレン、ポリプロピレンなどを原料とした合成バルブ、およびビニロン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、アクリルなどの合成繊維、さらにはポリプロピレンを芯としポリエチレンを鞘とした複合繊維、ナイロン6とナイロン66とを張り合わせた2層構造の複合繊維などを用いることができる。これらの内でも、保水能力の大きい植物性繊維を主成分とするものが好ましい。

【0008】不織布aの製法には特に制限はないが、例えば繊維素材の絡み合いで形成されたものであってもよく、あるいはバインダーとして少量の接着剤、合成樹脂などを用いて形成されたものであってもよい。また不織布aの空隙率としては大なるものほどその空隙中への組成物粉体の分散が容易であることから、通常は70～99.5%、好ましくは80～99%である。不織布aの厚さとしては、発熱組成物の保持量および不織布aの空隙率によっても異なるが通常は0.5～15mm、好ましくは1～10mmである。またその坪量は、通常は20～200g/m²、好ましくは30～150g/m²である。

【0009】不織布bの素材としては、例えばバルブ、綿、麻、レーヨン、アセテートなどの植物性繊維、あるいはポリエチレン、ポリプロピレンなどを原料とした合成バルブ、およびビニロン、ナイロン、ポリエステル、アクリルなどの合成繊維を用いることができる。これらの内でも、保水能力の大きい植物性繊維を主成分とするものが好ましく、バルブ、綿、レーヨンなどの不織布およびティッシュペーパーなどの紙状物である。不織布bの坪量は、通常は10～150g/m²、好ましくは20～100g/m²である。不織布bは不織布aから組成物粉体がもれるのを防ぐためのものであり、通常は不織布aよりも密な構造を有するものが用いられる。不織布bは不織布aの下面に接着剤をもちいて重ね合わせられる。

【0010】接着剤としては、溶剤形接着剤、水性形接着剤、ホットメルト形接着剤、反応性接着剤、感圧形接着剤などを用いることができ、不織布の素材、作業性等によって選ばれる。これらの内でも臭気が少ないこと、簡便に接着できることなどから、通常は水性形接着剤、ホットメルト形接着剤が用いられ、例えば酢酸ビニル樹脂系エマルジョン、アクリル樹脂系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル樹脂系ホットメルト、合成ゴム系ホットメルトなどが使用される。接着剤の塗布は、不織布aの下面、または不織布bの上面、あるいは両者の全面に

均一に塗布してもよく、網点状、格子状など部分的に塗布してもよい。接着剤の塗布方法としては噴霧、またはロールによる添着などで行うことができ、塗布は不織布a、不織布bの重ね合わせ工程中で行ってもよく、不織布aまたは、不織布bの製造段階などであらかじめ塗布されたものを用いてもよい。接着剤の塗布量は固形分濃度として、通常は0.5～100g/m²、好ましくは2～30g/m²である。

【0011】本発明において、組成物粉体を構成する原料としては、被酸化性金属粉、活性炭、保水剤などである。なお、無機電解質については、固体のまま上記の原料に混合される場合には組成物粉体の一成分となり、一方、シート形成後等に水溶液のかたちで散布含浸させる場合には、組成物粉体に含まれない。被酸化性金属粉としては鉄粉、アルミニウム粉などであるが、通常は鉄粉が用いられ、還元鉄粉、アトマイズド鉄粉、電解鉄粉などである。活性炭は反応助剤のほか保水剤としても使用され、通常は椰子殻炭、木粉炭、ビート炭などである。

【0012】無機電解質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属の塩化物、およびアルカリ金属の硫酸塩などが好ましく、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第二鉄、硫酸ナトリウムなどが用いられる。保水剤としては、真珠岩粉末、パーミュキュライト、高分子保水剤、などが用いられるが、好ましくは高分子保水剤である。

【0013】組成物粉体の粒度は、通常は60メッシュ以下、好ましくは100メッシュ以下のものを50%以上含むものである。発熱組成物は上記の組成物粉体にさらに水または無機電解質水溶液が添加混合されたものである。発熱組成物全体としての配合割合は不織布の性状、目的とする発熱性能などによって異なり一概に特定はできないが、例えば被酸化性金属粉100重量部に対し、活性炭が5～20重量部、無機電解質が1.5～10重量部、水が25～60重量部である。その他、所望により、さらに真珠岩粉末、パーミュキュライト、高分子保水剤などの保水剤や水素発生抑制剤、固結防止剤などを混合することもできる。これらのうち、水または水と無機電解質はシート状に成型後に供給される。

【0014】組成物粉体を不織布aの空隙中に保持させる方法としては例えば、①鉄粉、活性炭、無機電解質など粉体原料の混合物を不織布aの上に散布し、振動を与えて空隙に進入させ保持させる方法、あるいは②鉄粉、活性炭など無機電解質を除いた粉体原料の混合物を不織布aの上に散布し、振動を与えて空隙に進入保持させ、無機電解質は、シート状に成型後塩水溶液として散布する方法などがある。①、②いずれの場合においても、振動を与える方法のほか、不織布bの下側から減圧で吸引する事によっても粉体の分散保持をはかることができる。これらのうちでも無機電解質を全体に均一に分散さ

せ得る点などから②の方法が好ましい。

【0015】不織布に対する発熱組成物の保持量は、不織布の厚さ、目的とする発熱体の厚さ、および所要の発熱性能等に応じて定められるが、通常は支持体1m²当たり500~10000g、好ましくは1000~5000gである。保持量が500gよりも少ないと、発熱温度、発熱持続時間が低下し、一方、保持量が10000gよりも多くなると発熱体の厚みが増し、薄型で柔軟なシートの形成が困難となる恐れがある。

【0016】不織布cとしては、不織布aの上面に残存している組成物粉体を保持するとともに、上面から組成物粉体が洩れ出るのを防ぐためのものであり、空隙を有するとともに水分保持能力の大なるものが好ましい。その素材としては不織布aと同様のものであり、バルブ、麻、綿、レーヨン、アセテートなどの植物繊維、あるいはポリエチレンなどを原料とした合成バルブ、およびビニロン、ナイロン、ポリエステルなどの合成繊維を用いることができる。これらの内でも、保水能力の優れた植物繊維を主成分とするものが好ましく、バルブ、綿、麻、レーヨンなどが特に好ましい。

【0017】不織布cの製法には特に制限はないが、繊維素材の絡み合いで形成されたものでもよく、あるいはバインダーとして少量の合成樹脂が用いられたものであってもよい。また不織布cの空隙率が大きすぎる場合は粉体が漏れでる恐れがあることから、不織布aよりも幾分小さめであることが望ましく、通常は60~99%、好ましくは70~98%である。不織布cの厚さは、空隙率、および発熱組成物の保持量によっても異なるが通常は0.2~7mm、好ましくは0.5~5mmである。また坪量は、通常は10~150g/m²、好ましくは20~100g/m²である。

【0018】本発明において、組成物粉体を保持した不織布a、不織布bおよび不織布cの積層物は、圧縮機により加熱圧縮され、シート状に加工される。加熱圧縮は組成物粉体を保持した不織布a、不織布b、不織布cとが重ね合わされた状態で加熱プレス機、または加熱ロールを通すことにより行うことができる。加熱圧縮は、平面あるいは平ロールで行うこともできるが、加熱圧縮で得られたシート状物が不織布a、不織布b、不織布cにはがれたりすることのないよう、形状固定効果を上げるために、圧縮面の片面を突起状物、例えば波状、亀甲状、輪状、水玉状、編目模様状などのエンボス面とすることが好ましい。加熱圧縮の、温度、圧力条件としては、不織布a、不織布b、不織布cの材質および組成物粉体の保持量によっても異なるが、例えば加熱ロールによる場合、通常は温度70~250℃、線圧0.5~100kg/cm程度である。これによって積層物が圧縮された状態で形状固定され、薄型のシート状物となる。

【0019】シート状発熱体の厚さは、目的とする発熱性能、用途などによって選ばれるが、シート状としての

特性を活用できるよう、なるべく薄くなるように設計され、通常は6mm以下、好ましくは4mm以下である。また、形状および大きさなどについては、使用目的に応じて適宜の形状および大きさに切断される。シート状物への水、または無機電解質水溶液を含浸させる量は、発熱組成物の組成割合として設定された水、または水と無機電解質の合計量であり、これらは噴霧、またはロール添着などによって供給含浸せしめられ、シート状発熱体とされる。このようにして得られたシート状発熱体は、その状態のまま、あるいは使用目的に応じた発熱特性が得られるように、通気孔が設けられたポリエチレンと不織布とのラミネートフィルム、または微細孔を有する通気性フィルムからなる袋などに収納し、さらに保存のため非通気性の袋に密封し、かいろや医療用の発熱袋などとして使用される。

【0020】また、本発明において、不織布aに不織布cを重ね合わせる際に、必要に応じて不織布cの下面に接着剤の塗布、あるいは不織布cの下面に熱接着性を持たせるなどの方法によって不織布aと不織布cとを接着して重ね合わせるにより、シート状の形成をより確実なものとすることもできる。不織布cに接着剤を塗布する方法、および熱接着性を持たせる方法については不織布bにおける同様の方法を用いることができる。

【0021】このように本発明は、不織布aの下面に不織布bを接着して重ね合わせるにより、発熱組成物を粉零れなしに不織布aの空隙全体に分散保持させることができる利点を有する。また、不織布aの上に多数の空隙を有する不織布cを重ね合わせるにより、不織布aの上面に残存する組成物粉体を確実に保持できるとともに、感触のよい発熱体得られるという大きな利点がある。

【0022】次に本発明を図面によって例示し、さらに具体的に説明する。図1は本発明で得られたシート状発熱体1の断面図であり、2は不織布a、3は不織布b、4は接着剤層、5は不織布cを示す。6は不織布a2に保持されている発熱組成物を、7は不織布b5に保持されている発熱組成物を示す。

【0023】図2は本発明の実施する場合の工程の例を示すものである。不織布b3は接着剤塗布部11にて、不織布b3の上面に接着剤が塗布され、不織布a2とローラ部12で重ね合わされる。次に充填部13で組成物粉体が散布されるとともに、振動が与えられて、不織布a2の空隙中に組成物粉体が保持される。次に、不織布c5が重ね合わされたのち、圧縮部14で加熱圧縮され、切断部15にて所望の大きさに切断され、塩水散布部16にて無機電解質水溶液が散布されシート状発熱体1となる。このようにして得られたシート状発熱体は、使用目的に応じて、通気性を調整した袋に入れ、さらには非通気性の袋に密封するなどの方法を講じて、かいろや医療用具として用いられる。

【0024】

【実施例】

実施例1

図2に示す装置において、坪量 24 g/m^2 のティシュペーパーを 13.5 m/min の速度で送るとともにその上面にエチレン-酢酸ビニル系水性形接着剤を 10 g/m^2 の割合で網点状に塗布した、このティシュペーパーを厚さ約 1.9 mm 、坪量 57 g/m^2 、空隙率 97.9% の木材パルプ製の不織布（ハビックス（株）製、Jソフト）とローラー部に加熱しながら重ね合わせた。次に、鉄粉90部、活性炭8部、高分子保水剤2部の混合物を 1100 g/m^2 の割合で不織布の上面から散布するとともに、不織布に上下振動を与えて不織布の空隙中に保持させた。次にこの不織布の上面に、厚さ 1.2 mm 、坪量 40 g/m^2 、空隙率 97.5% の木材パルプ製不織布（本州製紙（株）製、キノクロス）を重ね合わせたのち、上ロール面には縞模様状にエンボスが設けられており 200°C 、線圧 40 kg/cm にセットされたロール加熱圧縮機に通し、シート状とした。

【0025】このシート状物を、 $8.5\text{ cm} \times 12.5\text{ cm}$ の大きさに切断した。このようにしたのち、食塩8.5部、水91.5部が混合された食塩水溶液を、 520 g/m^2 の割合で散布し、厚さ約 2 mm のシート状発熱体を得た。この発熱体は柔軟で、しかも発熱組成物の脱落を生じなかった。この発熱体を片面が透湿度 $350\text{ g/m}^2\text{ day}$ のポリプロピレン製微多孔膜フィルムとナイロン不織布の複合シート、片面がポリエチレンフィルムとナイロン不織布のラミネートフィルムで構成された偏平状の内袋に収納してシート状発熱袋とした。このものをさらに非通気性の外袋に密封、保存した。

【0026】2日後に、シート状発熱袋を外袋から取り出して室温 20°C 、相対湿度 65% の室内で、JIS S-4100の発熱試験法に基づいて発熱性能の測定をおこなった。その結果、図3に示すような発熱性能が得

＊られた。すなわち、 8.5 分で 40°C を超え、 70 分後には 52°C に達した。そして 40°C 以上の発熱持続時間は約 11 時間であった。また、このシート状発熱袋を外袋から取り出し、人体に装着した場合には、約 12 時間にわたり快適な温度を持続し、この間つねに柔軟なシート状が維持された。

【0027】

【発明の効果】多数の空隙を有する不織布aの下面に不織布bを接着して重ね合わせることにより、不織布同士が確実に接着され、不織布aの上面に組成物粉体を分散して空隙中に保持させる際、組成物粉体が粉こぼれなしに均一に保持できるようになった。また、不織布aの上に不織布cを重ね合わせることにより、不織布aの上面に残存する組成物粉体を確実に保持できるとともに、感触のよい発熱体が得られるようになった。

【0028】

【図面の簡単な説明】

【図1】シート状発熱体1の断面図

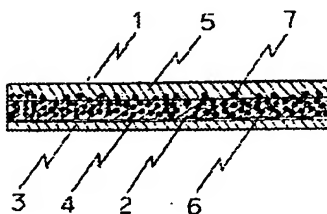
【図2】本発明を実施するための工程図の例

【図3】発熱特性図。

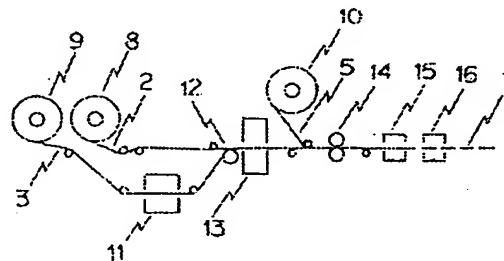
【符号の説明】

- 1 シート状発熱体
- 2 不織布a
- 3 不織布b
- 4 接着剤層
- 5 不織布c
- 6、7 発熱組成物
- 8、9、10 不織布のロール
- 11 接着剤塗布部
- 12 ロール部
- 13 粉体充填部
- 14 加熱圧縮部
- 15 切断部
- 16 塩水散布部

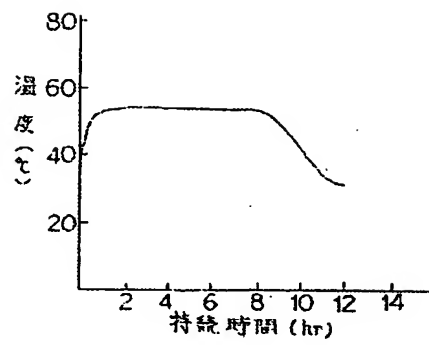
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 守
神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚研究所内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】第 1 部門第 2 区分
【発行日】平成 14 年 1 月 22 日 (2002. 1. 22)

【公開番号】特開平 8-112303
【公開日】平成 8 年 5 月 7 日 (1996. 5. 7)
【年通号数】公開特許公報 8-1124
【出願番号】特願平 6-275825
【国際特許分類第 7 版】

A61F 7/08 334
B32B 5/26

【F I】

A61F 7/08 334 H
B32B 5/26

【手続補正書】

【提出日】平成 13 年 7 月 17 日 (2001. 7. 17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】 多数の空隙を有する不織布 a の下面に不織布 b を接着剤を介して重ね合わせ、該不織布 a の上面に発熱組成物粉体を散布して空隙に保持させ、次いで該不織布 a の上面に不織布 c を重ね合わせ、型圧縮機で加熱圧縮したのち、水または無機電解質水溶液を含浸させることを特徴とするシート状発熱体の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決し、発熱組成物が確実に保持されて移動することがなく厚みが薄く柔軟で、しかも優れた発熱性能を有するシート状発熱体を得るべく研究を重ねた結果、多数の空隙を有する不織布の下面に不織布を接着して重ね合わせたのち、発熱組成物粉体を散布保持させ、該不織布の上面に多数の空隙を有する不織布を重ね合わせるにより、目的を達成しうることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明は多数の空隙を有する不織布 a の下面に不織布 b を接着剤を介して重ね合わせ、該不織布 a の上面に発熱組成物粉体を散布して空隙に保持させ、次いで該不織布 a の上面に不織布 c を重ね合わせ、型圧縮機で加熱圧縮したのち、水または無機電解質水溶液を含浸させることを特徴とするシート状発熱体の製造方法である。